

## 低温磷化现状及发展趋势

张明明, 张圣麟, 孔小波

(河南师范大学化学与环境科学学院, 河南 新乡 453007)

**[摘要]** 低温磷化由于低能耗、低成本、低污染等特点, 日益受到人们的关注。对低温磷化的特点、机理、促进剂、现状进行了研究, 结果表明: 目前主要采用电化学方法、化学方法、调整酸比和 pH 值等方法来降低磷化处理的温度, 但低温磷化仍存在耐蚀性较差的缺点, 难以满足大规模工业应用。由于磷化过程的复杂性, 低温磷化的机理以及复合促进剂仍将是今后研究的重点。

**[关键词]** 磷化; 低温; 加速剂; 机理

**[中图分类号]** TQ639.1

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)04-0059-03

## Present Situation and Development Tendency of Low Temperature Phosphating

ZHANG Ming-ming, ZHANG Sheng-lin, KONG Xiao-bo

(Chemistry & Environmental Science College, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

**[Abstract]** Low temperature phosphating process has attracted much attention day by day because of its low energy consumption, low cost and low environmental pollution. The characteristics, mechanism, accelerants and present situation of low temperature phosphating process have been studied. It indicates that electro-chemical method, chemistry method, acidity and pH adjustment have been used in order to reduce the phosphating temperature, but low temperature phosphating still has the low corrosion resistance and can not suit for the large-scale industrial application. Because of the complexity of phosphating process, the study on the low temperature phosphating mechanism and compound accelerants will still be the key point.

**[Key words]** Phosphating; Low temperature; Accelerant; Mechanism

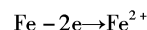
## 0 引言

金属的磷化处理是一项传统的表面处理技术, 它是金属铁、锌、铝及其合金在酸性磷酸盐溶液中进行化学处理, 形成一层非金属、非导体的转化膜过程, 可用于涂装底层以及和各种涂料配合使用以延长涂层的使用寿命<sup>[1]</sup>。自从 1869 年 W. A. Ross 首次申请这种专利技术以来<sup>[2]</sup>, 这种技术已经发展成为一种非常快速和有效的金属表面前处理手段。由于低温磷化具有能耗低、沉渣少、维护方便等优点, 国内外广泛开展了有关低温无毒磷化工艺的研制。

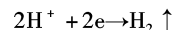
温度高时, 由于磷酸二氢盐的离解度大, 成膜离子和氢离子浓度相应较大, 金属的腐蚀加快, 磷化速度较快, 磷化膜较厚。温度降低后, 磷化速度变慢, 磷化的时间延长。磷化温度还影响反应的活化性能和反应粒子的扩散速度。为了降低磷化反应的活化性能, 人们采取了各种方法。本文根据磷化反应机理, 探讨加速低温磷化反应的途径。

## 1 磷化反应机理

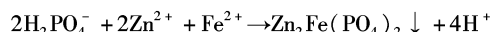
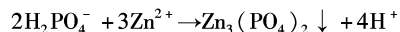
大多数学者认为, 金属的磷化反应是一电化学腐蚀过程。在酸性磷酸盐的作用下, 微阳极区金属被氧化:



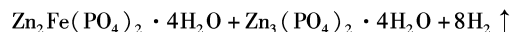
在金属的微阴极区有  $\text{H}_2$  放出:



以锌系磷化为例。由于金属表面  $\text{H}^+$  浓度减少, 在金属表面发生下列反应:



其总反应可以下式表达:



此反应的焓变是  $107.9\text{ kJ/mol}^{[3]}$ , 根据热力学第二定律, 欲使成膜反应自发进行, 反应的吉布斯自由能  $\Delta G$  应小于 0。即:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

升高温度可使  $\Delta G$  变得更负, 从而有利于反应的进行。加入氧化剂等加速剂后, 焓变约为  $-373.6\text{ kJ/mol}^{[3]}$ , 也可使  $\Delta G$  变得更负从而有利于反应进行。

**[收稿日期]** 2007-02-06

**[基金项目]** 河南省科技攻关研究项目 (0424240074); 河南省自然科学基金研究项目 (200510476009)

**[作者简介]** 张圣麟 (1960-), 男, 河南新乡人, 高级工程师, 本科, 主要科研方向为表面工程。

目前对低温磷化的反应机理研究得还不是太多。张安富等人<sup>[4-5]</sup>研究了磷化过程的热力学数据,提出在常温下金属的氧化能力弱,须添加少量氧化剂作为磷化反应促进剂,使得金属表面的混合电位低于氧化促进剂的电极电位。周漠银<sup>[6]</sup>采用腐蚀电压和电流两种方法研究了磷化过程,指出磷化可分成从基体开始腐蚀、成膜到过腐蚀等7个阶段。徐惠芳<sup>[7]</sup>用开路电位和扫描电镜研究磷化过程,认为低温无定型磷化膜的形成过程主要由基体浸蚀期、完整的无定型膜层形成期、膜增厚及网状微裂纹形成期所组成。王成等<sup>[8]</sup>应用电化学方法研究了酸度、添加剂硝酸钠对A3钢常温磷化的影响,提出了金属阳极溶解、快速成膜、提高膜致密度三步常温磷化机理。

## 2 加速低温磷化反应的途径

### 2.1 电化学加速

电化学磷化处理分为阴极去极化处理、阳极去极化处理和交流电处理法。用电化学方法磷化,磷化液中可以不加促进剂,能够缩短磷化时间,降低磷化温度,改善磷化膜的结构和性能。不同的电化学方法要求不同的磷化配方。

电化学方法可使磷化温度降到27℃,污泥量仅为传统磷化的1/10,耐蚀性为传统磷化膜层的2倍<sup>[9]</sup>。但电化学加速法与化学加速法相比,其操作过程较复杂、工艺参数较难控制,所以电化学加速在实际生产中没有得到广泛应用。

### 2.2 化学加速

在磷化液中添加加速剂是目前应用广泛的磷化处理方法。磷化是一种电化学过程,所有促进阴极极化的因素都可以加速磷化过程。这些促进剂包括氧化剂、还原剂和重金属盐等。

#### 2.2.1 氧化剂

氧化剂主要有 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、过硼酸盐、钼酸盐、氟硼酸盐、稀土金属等。亚硝酸只要用很少的量,就会起到明显的促进作用,在低、常温磷化中用得较多,但由于它在酸性条件下不稳定,所以在磷化过程中要不断补充。氯酸盐在中、高温下较为有效,但在反应过程中会产生 $\text{Cl}^-$ ,所以磷化后的工件要注意清洗。过氧化氢是工业应用最强的促进剂,其特点是还原产物无害。但过氧化氢稳定性差,须经常或连续添加。钼酸盐既能作促进剂,又能作钝化剂<sup>[10]</sup>,它的特点是沉渣少、溶液稳定、使用寿命长、易调整,能直接参与成膜成为膜的构成组分,从而降低了磷化液中有效成份的消耗。钨酸钠是一种良好的辅助成膜剂,起到细化结晶的作用。

#### 2.2.2 重金属盐

重金属盐主要有铜盐、镍盐、钴盐、银盐等,其中铜盐和镍盐用得较多。铜盐只要加很少的量,就能提高磷化反应的速度。镍盐能够大幅度提高磷化膜的附着力和耐蚀性,使磷化膜晶体细致,而且用量多也没有不良影响,但需要考虑成本和环境保护等因素,镍离子对人体健康是有害的。

#### 2.2.3 还原剂

还原剂主要有亚硫酸盐、连二硫酸盐、亚磷酸盐、甲醛、苯甲醛、羟胺等,其主要原理是通过去极化和封锁阳极区、扩大阴极区,从而加速了磷化过程。据报道,即使在5℃时,硫酸羟胺也

能促进磷化成膜<sup>[11]</sup>。硫酸羟胺促进剂不会像亚硝酸盐那样产生有毒气体,且沉渣也比较少,因此羟胺类促进剂已经成为替代亚硝酸盐的首选促进剂。但使用羟胺促进剂也存在价格昂贵、磷化液稳定性差等问题。

#### 2.2.4 有机促进剂

有机硝基促进剂主要有硝基胍、硝基苯磺酸盐、硝基苯酚等。有机硝基促进剂能提高膜的致密性、降低膜重、减少沉淀,但它存在价格昂贵、溶解度较低、不能氧化 $\text{Fe}^{2+}$ 等缺点。

#### 2.2.5 稀土元素

稀土元素具有较大的离子半径,易极化和变形,很容易吸附在基体金属表面,于是提供了更多的活性点,形成了更多的晶核,起到了表调剂和促进剂的作用,加速了磷化过程,并促使磷化膜结晶细化、致密。

#### 2.2.6 表面活性剂

在磷化液中加入适量的表面活性剂,比如脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基醇酰胺、十二烷基磺酸钠等,可降低金属的表面张力,使阴极区产生的氢气更易逸出,起到去阴极极化的作用,从而加速磷化反应的进行。又可使钢铁表面的晶界充分暴露,有效成核,活性点增多,还可增加成膜的光泽,有利于生成晶粒细而均匀的光亮磷化膜。

化学加速法可以显著加快磷化的反应速度,降低磷化温度,减少磷化沉渣的产生,在目前的磷化工艺中有着广泛的应用。但是它也存在一些问题,比如磷化液体系较复杂,而且大多含有有毒的化学物质,增加了磷化过程的复杂性和环境保护方面的压力。

## 2.3 优化磷化工艺过程

### 2.3.1 降低游离酸度

游离酸度是指磷化槽液中游离 $\text{H}^+$ 的浓度,由磷酸和其它酸电离所产生。酸性磷酸盐多级离解常数受温度影响较大,因此不同温度下的磷化工艺要求有不同的游离酸度。磷化槽液的游离酸度过高或过低,都会对磷化质量产生不良影响。控制游离酸度可以通过控制磷化槽液中磷酸二氢盐的离解度,把成膜离子浓度预先控制在一个必需的范围来实现。随着磷化温度的降低,游离酸度应相应低一些。磷化温度与游离酸度的关系见图1。

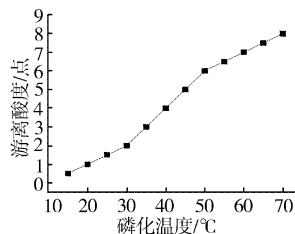


图1 磷化温度与游离酸度的关系

Figure 1 The relationship between phosphating temperature and free acidity

### 2.3.2 增加酸比

酸比 = 总酸度/游离酸度,是保证磷化液相对平衡的一个衡量数值,它对磷化膜形成过程和膜层质量有重大影响。当酸比恰当时,结晶均匀细密,膜层完整。降低磷化温度后,若未及时调整酸比,将严重影响膜层的结晶状态。在低温下膜结晶发育不充分,结晶未充分进行,而是以绒毛形式展开,结合欠牢固,

晶核数量少,膜层质量低<sup>[12]</sup>。在配方设计中,酸比总是与磷化温度密切相关,酸比较小的配方,游离酸度高,成膜速度慢,磷化时间长,所需温度高;酸比较大的配方,情况正好相反。如果酸比调整合适,即使温度降低,也能获得优质磷化膜。磷化温度与酸比的关系见图2。

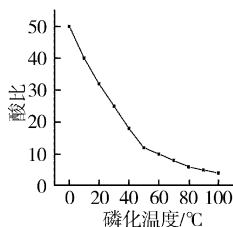
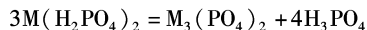


图2 磷化温度与酸比的关系

Figure 2 The relationship between phosphating temperature and acidity ratio

### 2.3.3 增加溶液 pH 值

在磷化过程中,要严格控制磷化液的 pH 值在一定的范围内,对某种磷化液选择适当的 pH 值是在较低温度下生成磷化膜的必要条件。磷化过程中主要发生如下反应:



当阳离子为锌时,此反应在 25℃、37℃ 和 98℃ 的平衡常数分别为 0.013、0.029 和 0.71。因此,磷化液的氢离子浓度在低温磷化时应比在高温磷化时适当地低一些。有研究者给出锌磷化(24g/L  $P_2O_5$ ) pH 值与磷化温度的关系<sup>[13]</sup>,见图3。由图3可见,磷化液的温度降低约 60℃,溶液的 pH 值必须提高约 0.8。

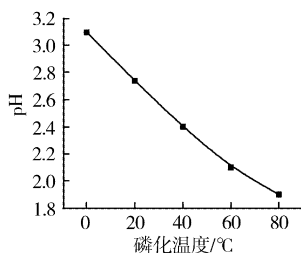


图3 磷化温度与 pH 的关系

Figure 3 The relationship between phosphating temperature and pH

### 2.3.4 表面调整

金属表面的活化状态对磷化膜的好坏有较大的影响。有人<sup>[13]</sup>采用扫描电子显微镜(SEM)研究了磷化膜的形成过程,发现形成磷化膜分两步进行:首先在表面活性点上形成磷酸盐的晶核,然后是晶核的继续生长。活性中心部位的特征条件可以是:能量水平较高;晶格缺陷的存在;原子平面的终端区域存在着位错;具有足够高的电位差。

活性中心的能量水平、数目、尺寸大小及其分布状况对磷酸盐晶核的形成和长大速度有着决定性的影响。通过表面调整,使金属表面活性与不活性点部分均一化,在金属表面形成大量的、分布均匀的晶核,促使形成晶粒细致密实的磷化膜,提高磷化速度,降低磷化液使用温度,将磷化时间缩短 50% 左右<sup>[14]</sup>。

对低温磷化工艺而言,表面调整显得更加重要。目前广泛采用胶体钛盐作为表调剂。当胶体钛浸入或喷淋在经去脂及冲洗后的金属表面时,胶体钛吸附在金属表面,被吸附的胶体钛形成晶核,促使磷化反应速率加快,磷化膜晶体致密。

## 3 低温磷化存在的问题

- 1) 低温磷化对基材表面的适应性差,受预处理影响较大,膜层质量不稳定。
- 2) 低温生成的磷化膜较薄,其耐蚀性与中高温磷化相比还有较大的差距。
- 3) 低温磷化体系复杂,含有较多  $NO_2^-$ 、 $F^-$  等有毒促进剂。
- 4) 目前的低温磷化工艺速度慢,难以满足大规模的工业应用。

## 4 结 语

由于节能的需要,低温处理始终是磷化发展的方向,国内外对低温磷化工艺条件及机理都开展了广泛的研究,它已成为当今研究最活跃、技术进步最快、最具保密性的磷化技术<sup>[15]</sup>。目前多采用电化学方法、化学方法、调整酸比和 pH 值等方法来降低磷化处理的温度。合适的添加剂、pH 值、酸比及表面调整活化等可以改变反应的历程,降低其活化能,从而实现低温下的磷化过程。低温磷化过程是一个复杂的物理化学过程,目前对低温磷化反应机理的研究还不很完善,但对它的研究无疑是具有重要意义的。

### [参 考 文 献]

- [1] 唐春华. 现代磷化技术问答[J]. 电镀与环保, 1998, 18(3): 32-35
- [2] Freeman D B. Phosphating and Metal Pretreatment[M]. Cambridge: Woodhead-Faulkner Ltd, 1986. 25-28
- [3] 陈恕华. 低温锌系磷化工艺研究[J]. 化工腐蚀与防护, 1995, 23(4): 2-6
- [4] 张安富. 磷化工艺剖析与低温化[J]. 材料保护, 1991, 24(2): 18-19
- [5] 安凤兰, 赵世伟. 一种低温磷化加速剂[J]. 北京农业工程大学学报, 1995, 15(4): 91-92
- [6] 周谟银. 利用电流和电压的变化研究磷化膜的生长过程[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(4): 341-345
- [7] 徐惠芳. 低温磷化膜形成过程的研究[J]. 材料保护, 1995, 28(6): 17-18
- [8] 王成, 于宝兴, 江峰, 等. 酸度及  $NaNO_3$  对钢铁常温磷化的影响[J]. 2001, 13(3): 132-135
- [9] 李宁, 徐翔春. 电化学磷化与传统磷化工艺比较[J]. 汽车工艺与材料, 2004, (4): 35-36
- [10] 陈洁, 陈晔. 新型磷化液的研制[J]. 材料科学与工程, 2002, 20(1): 75-76
- [11] 鲁维国, 李淑英. 磷化促进剂[J]. 表面技术, 2002, 31(6): 12-14
- [12] 宋锦福, 聂学义. 常温磷化膜的组织结构和膜层质量[J]. 电镀与环保, 1998, 18(1): 28-30
- [13] 雷作斌, 胡梦珍. 金属磷化处理[M]. 北京: 机械工业出版社, 1992. 90-92
- [14] 汪泉发, 黎燕. 金属磷化前表面调整技术[J]. 表面技术, 1994, 23(2): 82-85
- [15] 鲁维国, 李淑英, 颜挺进. 国内磷化技术现状与发展趋势[J]. 全面腐蚀控制, 2002, 16(4): 7-10